

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-261379

(P2003-261379A)

(43) 公開日 平成15年9月16日 (2003.9.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 4 B 35/495		C 0 4 B 35/00	J 4 G 0 3 0
H 0 1 L 41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J
41/24		41/22	A

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-60972(P2002-60972)

(22) 出願日 平成14年3月6日 (2002.3.6)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 秋宗 淑雄

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

(72) 発明者 杉山 龍男

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多結晶圧電材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有害な金属を含むことなく、良好な圧電特性を有し、実用性に優れた複合金属酸化物の多結晶焼結体からなる高性能な圧電材料を提供する。

【解決手段】 $Sr_{2-x}Ca_xNa_{1-y}K_yNb_5O_{15}$ で表される成分組成からなるタングステンブロンズ型複合金属酸化物であって、 x は $0.05 < x < 0.3$ であり、かつ y は $0 < y < 0.75$ の多結晶圧電材料であって、アクチュエータの駆動用素材や圧力センサーなどに使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Sr_{2-x}Ca_xNa_{1-y}K_yNb_5O_{15}$ で表される成分組成からなるタングステンブロンズ型複合金属酸化物であって、 x は $0.05 < x < 0.3$ であり、かつ y は $0 < y < 0.75$ であることを特徴とする多結晶圧電材料。

【請求項2】 焼結後の結晶粒子の平均粒子径が、 $3 \sim 20 \mu m$ であることを特徴とする請求項1に記載の多結晶圧電材料。

【請求項3】 原料の混合工程、合成工程、粉碎工程、成形工程及び焼結工程を有する請求項1または2に記載の多結晶圧電材料の製造方法において、該焼結工程が $1180 \sim 1250^\circ C$ で4～8時間の焼成を行った後、さらに連続して $1270 \sim 1350^\circ C$ で10～50時間の焼成を行なうものであることを特徴とする多結晶圧電材料の製造方法。

【請求項4】 前記合成工程が、 $1080 \sim 1170^\circ C$ で4～12時間の焼成を行うものであることを特徴とする請求項3に記載の多結晶圧電材料の製造方法。

【請求項5】 前記合成工程及び焼成工程が、ともに大気中で行われることを特徴とする請求項3または4に記載の多結晶圧電材料の製造方法。

【請求項6】 請求項1または2に記載の多結晶圧電材料を用いたことを特徴とするアクチュエータの駆動部素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、精密機械における位置決めアクチュエータや流体制御バルブなどの駆動源のアクチュエータ及び圧力センサなどに使用される圧電性を有するタングステンブロンズ型複合酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、圧電性を有するセラミックスとしては、主にチタン酸バリウム(BT)、チタン酸鉛(PT)、チタンジルコン酸鉛(PZT)などが知られており、なかでもPZTは変位量が大きいことからアクチュエータや圧力センサに利用されている。1942年にBTが強誘電性を有することが発見されて以来、多結晶体系は磁器として有用であることが判明し、コンデンサやアクチュエータなどの分野への応用について数多くの研究開発が行われてきた。ところが、1955年にPZT磁器がBTの2倍以上の電気機械結合係数を有することが知られるようになり、PZTがアクチュエータやプザー等に独占的に利用されるようになった。

【0003】 近年、有害物質に対する環境問題が重視されるようになって、鉛を含まない圧電材料に関する開発ニーズが高まり、1961年に発見された $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT)系化合物(Smolensky et al., Soviet Physics Solid State [2]2651-54(1961))の

応用について研究開発が進められている。また、特開昭62-202576号には、 $BNT-MTiO_3$ (M; Ba, $K_{0.5}Bi_{0.5}$)化合物が提案されているが、この化合物は、広がり方向の結合係数 K_p が厚さ方向の結合係数 K_t よりも大きいため、超音波探傷器や厚さ計に用いると、横方向の振動干渉が発生して広がり振動が起こるなどの欠点があった。同じく竹中正らによる論文(Ferroelectrics[106]375-380, (1990))には、 $BNT-MTiO_3$ (M: Sr, Ca, Pb)に関する報告があるものの、この化合物は、圧電定数 d_{33} は $120 pC/N$ であり、PZTの約1/4程度である。

【0004】 また、 $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN)については、 $x=0.5 \sim 0.7$ の範囲のものは単結晶とし、電気光学特性を有することが報告され(Appl. Phys. Letters 22, 429(1973))、それ以来、赤外線検出器や表面弾性波のフィルターとして用いられている。また、 $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ についても単結晶の圧電特性が報告されている(Ferroelectrics[16]265-276, (1994))。さらに、特開平11-240759号には、 $Sr_2NaNb_5O_{15}$ におけるNbをVやTaで置換し、Srの一部をMg, Ba, Caのうち少なくとも一種で置換した組成がアクチュエータ用磁器として提案されている。同様の用途で $Sr_2NaNb_5O_{15}$ のSrを、(Bi・Li)や(Bi・Na)及び(Bi・K)の内一種とMg, Ba, Caのうちの一種で置換した材料が提案されており(特開平11-278932号)、また、 $(Ba_{1-x}Sr_x)_2NaNb_5O_{15}$ がフィルター用材料として開発が行われている(特開平10-297969号)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来のPZT系圧電体セラミックスは、その製造工程で鉛化合物が排気や水中に放出されるため、それを防止するための公害対策が不可欠であり、その処理などで製品の高コスト化を招くなどの問題があった。また、近年の廃棄物規制の高まりから、最終製品のシュレッターダスト中に含まれる鉛が環境を汚染することが懸念されている。さらに性能面でもPZTは誘電率が高いため回路への組み込みが困難であり、また利用中の発熱が大きく連続的に利用されるアクチュエータへの使用は制限される。

【0006】 また、SBNは、単結晶として広範に利用されているが、圧電定数 d_{33} は $600 pC/N$ であり、PZTと同等の特性値を有しているものの、圧電特性を示すキュリー温度(T_c)が $75 \sim 60^\circ C$ 程度と低いことから、振動による発熱を考慮すると室温における利用に限られており、機械部品に利用することは困難である。また、SBN化合物は、全域が固溶体であるため組成変動が生じ易く加工時或使用時の組成変動に伴う特性を改善するために、 Y_2O_3 、 CaO_2 や La_2O_3 をドーブした単結晶を作製した例が報告されている。

【0007】さらに、SBNは、圧電定数 d_{33} が53 pC/Nであると報告されており、その他の単結晶と比較すると特性値としては不十分である。また、前記の $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ におけるNbをVやTaで置換し、Srの一部をMg、Ba、Caのうち少なくとも一種で置換した組成物及び $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ におけるSrを、(Bi・Li)や(Bi・Na)及び(Bi・K)の内一種とMg、Ba、Caのうち一種で置換した材料は、いずれも圧電定数 d_{33} が80～110 pC/Nという低いものである。

【0008】本発明は、従来の技術における上記した実状に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、鉛やビスマスのような有害な金属を含むことなく、良好な圧電特性を有し、低誘電率であるため回路設計が容易であり、かつ安価で実用性に優れた複合金属酸化物の多結晶焼結体からなる高性能な圧電材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の多結晶圧電材料は、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Na}_{1-y}\text{K}_y\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で表される成分組成からなるタングステンブロンズ型複合金属酸化物であって、 x は $0.05 < x < 0.3$ であり、かつ y は $0 < y < 0.75$ であることを特徴とするものである。この圧電材料は、焼結後の結晶粒子の平均粒子径が、焼結体の微細構造のSEM写真より、平行な直線10本が横切る粒子長の平均を画像装置を用いて求めて、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。

【0010】また、本発明の上記多結晶圧電材料の製造方法は、原料の混合工程、合成工程、粉碎工程、成形工程及び焼結工程を有する製造方法であって、その焼結工程が $1180 \sim 1250^\circ\text{C}$ で4～8時間の焼成を行った後、さらに連続して $1270 \sim 1350^\circ\text{C}$ で10～50時間の焼成を行なうものであることを特徴としている。また、その合成工程としては、 $1080 \sim 1170^\circ\text{C}$ で4～12時間に亘って焼成処理することが好ましい。さらに、本発明のアクチュエータの駆動部素材は、上記の多結晶圧電材料を用いたことを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の多結晶圧電材料は、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Na}_{1-y}\text{K}_y\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で表される成分組成において、 x は $0.05 < x < 0.3$ であり、かつ y は $0 < y < 0.75$ であるタングステンブロンズ型複合金属酸化物からなるものであって、セラミックスの製造過程においてPbやBiなどの有害な金属の排出がなく、製品に利用された後に廃棄された場合にも、シュレッターダスト中に有害な金属を含まないものであり、また、良好な圧電特性を有すると共に、複合金属酸化物の多結晶体であるため、単結晶体のように煩雑な分極作業を要しないことなどから低コストで簡易に得るこ

とができる。

【0012】また、本発明の多結晶圧電材料は、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ で表される多結晶圧電化合物において、Naの少なくとも一部をKで置換させた複合金属酸化物であって、このNaをKで置換させて結晶格子に歪みを生じさせ、この歪みを活用してドメイン制御を行い、必要な特性値を発現させたものである。すなわち、Kを添加することで、結晶格子に歪が生じて分極度が大きくなり、圧電定数を向上させることができる。さらに、副次的効果として、高誘電率のPZTなどに比べて低誘電率であるから回路設計が簡易になり利用性が向上するという利点がある。

【0013】本発明の多結晶圧電材料は、従来のセラミックス製造工程がそのまま利用できて、原料の混合工程、合成工程、粉碎工程、成形工程及び焼結工程を経て製造することができる。圧電材料の原料としては、所望の金属元素を含む金属酸化物であれば使用可能であって、例えば、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 及び Nb_2O_5 などの金属酸化物粉末が用いられる。

【0014】本発明におけるベース組成は、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Na}_{1-y}\text{K}_y\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で表される成分組成において、 x は $0.05 < x < 0.3$ であり、かつ y は $0 < y < 0.75$ の範囲である。ベース組成を上記の範囲に設定するのは、少なすぎると耐熱温度が低くなり自己発熱温度で劣化するし、他方、多すぎると圧電定数が不足するためである。また、このベース組成には、必要に応じて、希土類金属化合物、 CeO_2 、 ZrO_2 などの4価の金属酸化物、BaO、MgOなどの2価の金属酸化物などの特性改善化合物の適量を適宜添加することができる。

【0015】次に、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Na}_{1-y}\text{K}_y\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で表される複合金属酸化物を合成するには、ベース組成の混合粉末を高温下で一定時間反応させる。この反応条件としては、 $1080 \sim 1170^\circ\text{C}$ の温度において、4～8時間反応させることが好ましい。その後、得られた固体生成物を粉碎するが、好ましくは粒子径 $0.5 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲の粉碎物を得ることが好ましい。次に、その粉碎物を焼結工程で焼結させる。この焼結には、第1焼成として $1180 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度で4～8時間の処理を行った後、さらに連続して第2焼成として $1270 \sim 1350^\circ\text{C}$ の温度で10～50時間の処理を行う。これらの処理は大気中で行うことができる。この焼結処理することによって目的とする高性能な圧電材料を得ることができる。

【0016】上記の多結晶圧電材料の製造方法について、さらに詳しく説明する。磁器材料として市販の SrCO_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 及び Nb_2O_5 の所定量をそれぞれ秤量し、混合して前記ベース組成の混合粉末を調製する。その混合粉末を

アルコールなどの溶剤中で例えばボールミルを用いて24時間かけて粉碎させる。得られた粉碎物を、ロータリーエバポレータを用いて乾燥させた後、大気中で1080～1170℃で4～12時間仮焼成し元素を反応させる。この仮焼は、1080℃未満の温度では Na_2CO_3 や SrCO_3 が十分反応しないため、焼結時に炭酸塩の形で残留したり組成のばらつきを生じて特性が向上しない。他方、1170℃を超える温度では部分的に焼結を起こすため、粉碎が困難になるとともに焼結時の組成にばらつきが生じる。また、4時間未満では反応が十分起こらず、逆に8時間以上では粉体同士の反応のほかに、「さや」との反応も起きるため好ましくない。

【0017】次に、再度アルコールなどの溶剤中で例えばボールミルを用いて24時間かけて粉碎し、ロータリーエバポレータを用いて乾燥させる。その後、大気中にて1180～1250℃で4～8時間焼結させた後、1270～1350℃の温度範囲で10～50間焼結する。また、仮焼粉末の粉碎は、粉末粒径が0.5 μm 以上で0.8 μm 以下となるように行なう。0.5 μm 以下では成形工程のハンドリングが困難であり、また0.8 μm 以上では焼結が困難になる。1段階の焼結では成形体の拡散焼結をゆっくりと行わせる機能があり、当該温度域において4時間未満では焼結ネックができず、その後の温度上昇で気孔の多い製品となる。一方、8時間以上ではネックの形成が進み過ぎて粒子直径の大きい製品となり、気孔が増加し、圧電定数の低下を起こす。2次焼結の温度が1250℃未満でかつ焼成温度10時間未満では予備焼結が不十分であり、また1350℃超でかつ50時間超の焼結では粒子が融解したり、粗大になり圧電特性が発現しない。このように、焼結条件は、良好な圧電特性を有する焼結体を得るには極めて重要である。

【0018】焼結後の焼成体は、所望により、適宜の形状に成形される。ここでは、直径6mm、高さ8mmの円筒に加工したものを作製し、密度測定及びX線回折による成分確認を行った。その後、両端に金を蒸着し 8

V/mm、180℃の条件で分極した後、圧電定数 d_{33} 、 K_{33} 、キュリー温度及び比誘電率を測定した。圧電常数が115pC/Nを超える圧電化合物は、その変位量がアクチュエータとして機械部品を駆動することが可能となる。本発明においては、焼結体の微細構造は、SEM写真について、平行な直線10本が横切る粒子長の平均を画像装置を用いて求めた結果を粒子径とした。

【0019】

【実施例】以下、実施例及び比較例を含む実験により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実験1（実施例1-6、比較例1-2）

磁器原料には、市販の化学試薬である SrCO_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 及び Nb_2O_5 を用い、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Na}_{1-y}\text{K}_y\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で示される成分組成において、表1に示すように、 $x=0.05\sim0.3$ の範囲で、かつ $y=0\sim0.8$ の範囲の組合せになるように、それぞれを秤量しアルコール溶液中に入れた。その後、アルコール中でボールミルを用いて24時間の粉碎混合を行なった。得られた混合粉末を、それぞれロータリーエバポレータで乾燥させた後、大気中で1150℃において6時間の仮焼成による合成を行った。元素を反応させる仮焼成物を再度アルコール中でボールミルを用いて24時間の粉碎を行なった後、ロータリーエバポレータを用いて乾燥した。その後、ハンドプレスにて成形した後、静水圧プレスで2ton/cm²の圧力を加えて成形した。次に、得られた全ての成形体を、大気中にて1240℃で6時間焼結し、その後直ちに温度を1340℃まで上昇させてさらに24時間焼結した。焼結後の焼成体を円筒状（直径6mm×高さ6mm）に加工し、その密度を測定した後、X線回折にて成分を確認した。また、焼結体の粒子径を求めた。得られた結果を、表1に示す。

【0020】

【表1】

実験1	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
マトリックス								
$\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{Na}_{1-y}\text{K}_y)\text{Nb}_2\text{O}_{15}$								
x	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
y	0.5	0.8	0.2	0.5	0.7	0.1	0.5	0.7
1-y	0.5	0.2	0.8	0.5	0.3	0.9	0.5	0.3
合成条件								
焼成温度(°C)	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150
焼成時間(hr)	6	6	6	6	6	6	6	6
焼成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結方法								
焼結温度(°C)	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240	1240
焼結時間(hr)	6	6	6	6	6	6	6	6
焼結温度(°C)	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1340
焼結時間(hr)	24	24	24	24	24	24	24	24
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後								
粒子直径(μm)	6	12	8	12	10	11	10	10
特性値								
密度(10 ⁻³ kg/m ³)	4.86	4.75	4.92	4.91	4.92	4.91	4.91	4.89
d33(pC/N)	63	75	120	115	115	115	118	116
総合評価	△	△	○	○	○	○	○	○

【0021】表1～3中の総合評価は、焼結体の密度及び粒子径による焼結後の強度や部品形態、圧電定数等を勘案し総合的に判定した結果(○:良好なもの、△:普通のもの)である。一般に、見かけ密度は真密度の95%以上が必要であり、粒子径は3～20μmが好ましく、また、強度はホールベッチの法則(1/粒子径)に基づいて判定した。さらに、圧電定数はアクチュエータとして機械部品を駆動することが可能な変位量である115pC/N以上が望ましい。表1の結果によると、実施例1～6で得られた焼結体は、いずれも総合評価が良好であり、また、圧電定数が115pC/N以上であっ

て、アクチュエータ用材料として有用であることを確認した。

【0022】実験2(実施例7～13)

実験1において、表2に示すように、x=0.1または0.2とし、y=0.3となる混合粉末を用いて、それぞれ表2に示す合成条件及び焼結条件により製造したこと以外は、実験1と全く同様にして、それぞれの焼結体を得るとともに、同様の測定を行った。得られた結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

実験2	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
マトリックス							
$\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{Na}_{1-y}\text{K}_y)\text{Nb}_2\text{O}_{15}$							
x	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
y	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1-y	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合成条件							
焼成温度(°C)	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150
焼成時間(hr)	6	6	6	6	6	6	6
焼成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結方法							
焼結温度(°C)	1240	1240	1240	1240	1160	1200	1240
焼結時間(hr)	6	6	6	6	8	6	4
焼結温度(°C)	1280	1300	1320	1350	1260	1300	1320
焼結時間(hr)	48	36	24	12	54	36	12
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後							
粒子直径(μm)	6	10	16	20	10	10	16
特性値							
密度(10 ⁻³ kg/m ³)	4.85	4.9	4.92	4.91	4.91	4.91	4.91
d33(pC/N)	118	121	120	115	115	118	118
総合評価	○	○	○	○	○	○	○

【0024】表2の結果によると、実施例7～13で得られた焼結体は、いずれも総合評価が良好であり、また、圧電定数が115pC/N以上であって、アクチュエータ用材料として有用であることを確認した。

【0025】実験3(実施例14～19)

実験1において、表3に示すように、x=0.1または0.2とし、y=0.3となる組成の混合粉末を用いて、それぞれ表3に示す合成条件及び焼結条件により製造したこと以外は、実験1と全く同様にして、それぞれの焼結体を得るとともに、同様の測定を行った。得られ

た結果を表3に示す。

【表3】

【0026】

実験3	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
マトリックス						
$Sr_{2-x}Ca_x(Na_{1-y}+K_y)Nb_5O_{15}$						
x	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
y	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
1-y	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
合成条件						
焼成温度(℃)	1050	1100	1150	1080	1110	1150
焼成時間(hr)	8	6	6	8	6	6
焼成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結方法						
焼結温度(℃)	1220	1180	1240	1180	1200	1240
焼結時間(hr)	6	6	6	6	6	6
焼結温度(℃)	1320	1320	1320	1320	1320	1320
焼結時間(hr)	24	24	24	24	24	24
焼結雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結後						
粒子直径(μm)	11	13	14	14	12	11
特性値						
密度(10-3Kg/m3)	4.9	4.92	4.91	4.9	4.91	4.89
d33(pC/N)	118	120	115	117	115	120
総合評価	○	○	○	○	○	○

【0027】表3の結果によると、実施例14～19で得られた焼結体は、いずれも総合評価が良好であり、また、圧電定数が115pC/N以上であって、アクチュエータ用材料として有用であることを確認した。なお、これらと同じ組成の混合粉末を仮焼する際、仮焼を実施例の場合とかけ離れた温度で行うと、圧電定数が小さくなってアクチュエータ用に不適なものになる場合があった。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、環境を汚染することのない金属元素を用いて、圧電定数が115pC/N以上を有する高性能な多結晶圧電材料が提供される。この焼結体は、生産性に優れており、また低誘電率であるため回路設計が容易であるから実用性に富むものであって、アクチュエータの駆動部素材や圧力センサーなどとして有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 松尾 一雄
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人 産業技術総合研究所 つくばセンター
内

Fターム(参考) 4G030 AA03 AA04 AA08 AA09 AA20
BA10 CA01 CA04 GA25 GA27
GA28